

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235378

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

G09F 9/30

H05B 33/14

(21)Application number : 06-196057

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1994

(72)Inventor : SHIRASAKI TOMOYUKI  
MIYATA SEIZO

(30)Priority

Priority number : 05352520

Priority date : 28.12.1993

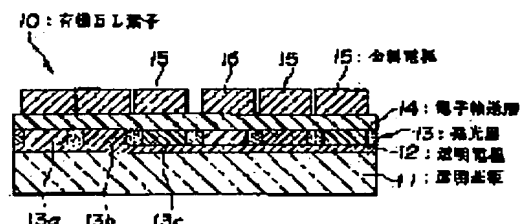
Priority country : JP

## (54) ELECTROLUMINESCENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method for electroluminescent element which can select a film material to become a dispersing medium without depending upon the physical properties of the desired fluorescent pigment, perform film formation from the selected material, and can select the fluorescent pigment as desired without being restricted by the physical properties of an electric charge conveying film (layer) to become dispersing medium, and also provide an organic electroluminescent element of matrix display type to be yielded by this manufacturing method.

CONSTITUTION: A hole conveying layer 16, amphoteric conveyance layer to be provided as applicable, and electron conveying layer 14 are formed one over another on the transparent electrode side of a transparent base board 11 having a transparent electrode 12, and further a back electrode 15 to become an electron implantation type electrode is provided so that an intended electroluminescent element is fabricated. After formation of a layer to become an electron/hole recombination region among the conveying layers, fluorescent pigments R, G, B are applied and spread over the recombination region layer, heated, and dispersed in the recombination region layer so that a light emission layer 13 is formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3463362

[Date of registration]

22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] To the transparent electrode side of the transparence substrate which has a transparent electrode in one field, a hole transporting bed, In the manufacture approach of the electroluminescence devices which carry out sequential formation of the both-sexes transporting bed prepared if needed and the electronic transporting bed, and prepare the back plate used as an electron injection mold electrode on this electronic transporting bed further The manufacture approach of the electroluminescence devices which carry out spreading expansion of the fluorochrome on this recombination field layer after formation of the layer which serves as a recombination field of an electron and a hole among said each transporting bed, and are characterized by heating this fluorochrome subsequently and making it spread in said recombination field layer.

[Claim 2] The manufacture approach of the electroluminescence devices which separate these fluorochromes mutually, carry out spreading expansion on said recombination field layer using two or more sorts of fluorochromes which present the different luminescent color as said fluorochrome in the manufacture approach of electroluminescence devices according to claim 1, and are

characterized by heating said recombination field layer subsequently and making said fluorochrome diffuse in said recombination field layer simultaneously.

[Claim 3] The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by carrying out sequential diffusion of these fluorochromes into said recombination field layer for every color while carrying out spreading expansion on said recombination field layer using two or more sorts of fluorochromes which present the different luminescent color as said fluorochrome in the manufacture approach of electroluminescence devices according to claim 1 so that these fluorochromes may be mutually separated for every color.

[Claim 4] The electroluminescence devices characterized by to be made the layer which has the matrix electrode which consists of a transparent electrode and a back plate, the hole transporting bed prepared in the transparent electrode side, and the electronic transporting bed prepared in the back plate side, comes to prepare a both-sexes transporting bed between said hole electronic transport and electronic transporting beds if needed further, and serves as a recombination field of an electron and a hole among each of said transporting bed into the luminous layer a fluorochrome is made to come to spread.

[Claim 5] Electroluminescence devices to

which it is made to be spread by the field to which two or more sorts of fluorochromes which said luminous layer presents the different luminescent color in electroluminescence devices according to claim 4 became independent, respectively, and is formed, and the field which these became independent is characterized by coming to be arranged corresponding to each crossover location of said matrix electrode, respectively.

[Claim 6] Electroluminescence devices according to claim 4 or 5 characterized by using polymer gel as a layer used as the above-mentioned recombination field.

[Claim 7] Electroluminescence devices according to claim 4 or 5 characterized by using porosity silicon as a layer used as the above-mentioned recombination field.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electroluminescence devices obtained by the manufacture approach of the electroluminescence devices of a charge impregnation mold which used the organic thin film material, and this manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, there is an electro RUMINNE sense component (EL element) as electroluminescence devices which the

utilization to a luminescence display, the surface light source, etc. of a display is expected, and are carried out in the part. The thing of the structure shown in drawing 10 as a thing using the organic thin film material especially as such an EL element is known.

[0003] In drawing 10, a sign 1 is an organic EL device, the transparent electrode 3 which consists of ITO (Indium Tin Oxide) etc. is formed on the transparence substrate 2, the thin film-like luminous layer 4 is formed on this transparent electrode 3, the electronic thin film-like transporting bed 5 is formed on this luminous layer 4, and, as for this organic EL device 1, the back plate 6 which functions as an electronic notes telegram pole on it is formed further.

[0004] Light is emitted in the color [ coloring matter / emitter ] the hole poured in from the electron which a luminous layer 4 functions as a hole transporting bed, and emitter coloring matter (fluorochrome) was made to distribute beforehand by the interior, emits light, and was poured in by electric-field impression from the back plate 6, and the transparent electrode 3 mainly recombines here, an exciton generates by this, and this exciton moves further, and corresponding to the class.

[0005] In addition, the field which an electron and a hole recombine in this way is henceforth called a recombination field

layer.

[0006] In order are in charge of manufacturing such an organic EL device 1, especially to form a luminous layer 4, the dispersion-medium film (hole transport film) which dissolved a dispersion-medium film component and dispersoid coloring matter into the common solvent, applied this solution on the transparent electrode 3 with wet methods, such as a DIP coat and a spin coat, dried after that, and distributed dispersoid coloring matter (fluorochrome) has been obtained. And if it is in the organic EL device 1 obtained by doing in this way, luminescence wavelength can be set as arbitration by the ability distributing the fluorochrome of (1) arbitration.

[0007] (2) Since the common solvent is used, application also of the low ingredient of a film plasticity is attained as a film ingredient for luminous layer formation.

[0008] (3) Defective generating resulting from crystallization of luminescent material at the time of adopting crystalline low things, such as a polymer, as the distributed film can be prevented, and the problem of the life lowering which this produces according to defective generating can be solved.

[0009] It is supposed that there is an advantage of \*\*.

[0010] Moreover, if it is in such an organic EL device, since blue luminescence is

theoretically easy compared with an inorganic EL element, the application to a RGB individual light emitting device is expected from the time of development.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although selection of a common solvent becomes more important in luminous layer formation (membrane formation) in the organic EL device shown in drawing 10 since the luminous layer is formed with wet methods, such as a DIP coat and a spin coat, on the occasion of the manufacture In order to have to use as the thin film of hundreds - 1000A of numbers the charge transporting bed which usually consists of an electronic transporting bed, a hole transporting bed, and a both-sexes transporting bed further formed among these if needed in an organic EL device, When the common solvent which fulfills the membrane formation conditions by the wet method actually is used, the optimal membrane formation conditions cannot necessarily be set up to the ingredient used as the dispersion-medium film, therefore there is inconvenience that the manufacture is difficult.

[0012] Moreover, in spite of having made the report as [ many of ] a RGB (red-green blue) individual light emitting device in said organic EL device until now, even if it results in current, there is no report of the organic EL device as

multicolor and a full color matrix display device. It is thought that this is the causes with main it being difficult to carry out matrix formation of the organic thin film which constitutes the pixel of each RGB as a pixel pattern on the same substrate with techniques, such as lithography and screen-stencil.

[0013] This invention is what was made in view of said situation. The first object The film ingredient which serves as a dispersion medium (dispersion layer), without being dependent on the physical properties of desired distributed coloring matter (fluorochrome) is chosen, and this can be formed further. And it is in offering the electroluminescence devices of the matrix display obtained by the manufacture approach of the electroluminescence devices which can choose a fluorochrome as arbitration, and this manufacture approach, without receiving constraint in the physical properties of the charge transport film (charge transporting bed) used as a dispersion medium. Moreover, the second object of this invention is to offer the electroluminescence devices of the matrix display obtained by the manufacture approach of of the multicolor or the full color electroluminescence devices which has two or more luminescent color, such as RGB, and this manufacture approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] By the manufacture approach of the

electroluminescence devices according to claim 1 in this invention To the transparent electrode side of the transparence substrate which has a transparent electrode in one field, a hole transporting bed, In the manufacture approach of the electroluminescence devices which carry out sequential formation of the both-sexes transporting bed prepared if needed and the electronic transporting bed, and prepare the back plate used as an electron injection mold electrode on this electronic transporting bed further Spreading expansion of the fluorochrome was carried out on this recombination field layer after formation of the layer which serves as a recombination field of an electron and a hole among said each transporting bed, and it made to heat this fluorochrome subsequently and to make it spread in said recombination field layer into the solution means of said technical problem.

[0015] By the manufacture approach of electroluminescence devices according to claim 2, using two or more sorts of fluorochromes which present the different luminescent color as said fluorochrome, these fluorochromes were separated mutually, spreading expansion was carried out on said recombination field layer, and it made to heat said recombination field layer subsequently and to make said fluorochrome diffuse in said recombination field layer simultaneously into the solution means of

said technical problem.

[0016] By the manufacture approach of electroluminescence devices according to claim 3, while carrying out spreading expansion on said recombination field layer using two or more sorts of fluorochromes which present the different luminescent color as said fluorochrome so that these fluorochromes might be mutually separated for every color, it made to carry out sequential diffusion of these fluorochromes into said recombination field layer for every color into the solution means of said technical problem.

[0017] The matrix electrode which consists of a transparent electrode and a back plate in electroluminescence devices according to claim 4, It has the hole transporting bed prepared in the transparent electrode side, and the electronic transporting bed prepared in the back plate side. The layer which furthermore comes to prepare a both-sexes transporting bed between said hole electronic transport and electronic transporting beds if needed, and serves as a recombination field of an electron and a hole among said each transporting bed made it the solution means of said technical problem to have considered as the luminous layer a fluorochrome is made to come to spread.

[0018] In electroluminescence devices according to claim 5, it was made to be spread by the field to which two or more

sorts of fluorochromes which said luminous layer presents the different luminescent color became independent, respectively, and was formed, and the field which these became independent made it the solution means of said technical problem to come to be arranged corresponding to each crossover location of said matrix electrode, respectively. In electroluminescence devices according to claim 6, it made to have used polymer gel as a layer used as the above-mentioned recombination field into the solution means of said technical problem. In electroluminescence devices according to claim 7, it made to have used porosity silicon as a layer used as the above-mentioned recombination field into the solution means of said technical problem.

[0019]

[Function] The both-sexes transporting bed which is prepared a hole transporting bed and if needed according to the electroluminescence devices according to claim 1, Since spreading expansion of the fluorochrome is carried out on this recombination field layer after formation of the layer which serves as a recombination field of an electron and a hole among electronic transporting beds, this fluorochrome is subsequently heated and you make it spread in said recombination field layer Since this layer is previously formed independently on the occasion of formation of a

recombination field layer, the formation ingredient can be chosen without being restrained by the physical properties of a fluorochrome. Moreover, also about a fluorochrome, since you make it spread in this layer after the recombination field stratification, the thing of arbitration can be chosen, without being restrained by the physical properties of the formation ingredient of a recombination field layer.

[0020] Since two or more sorts of fluorochromes which present the different luminescent color as said fluorochrome are used according to the manufacture approach of electroluminescence devices claim 2 and given in three, manufacture of the electroluminescence devices which emit light in two or more colors according to the luminescent color of a fluorochrome is attained.

[0021] In electroluminescence devices according to claim 4, since the layer used as the recombination field of an electron and a hole is made into the luminous layer a fluorochrome is made to come to spread, on the occasion of formation of this luminous layer, pattern processing of lithography, screen-stencil, etc. becomes unnecessary.

[0022] In electroluminescence devices according to claim 5, it is made to be spread by the field to which two or more sorts of fluorochromes which a luminous layer presents the different luminescent color became independent, respectively,

and is formed, and since it comes to arrange the field which these became independent corresponding to each crossover location of said matrix electrode, respectively, the display in two or more colors is attained by actuation of a matrix electrode. In electroluminescence devices according to claim 6, the layer used as a recombination field, i.e., a luminous layer, is made into polymer gel, and diffusion of a fluorochrome becomes easy in polymer gel. Moreover, in polymer gel, it becomes diffusion of ingredients other than a fluorochrome is also easy, and easy [ installation of the dopant aiming at improvement in charge transportability, reduction of a hole or an electron injection obstruction, etc. ]. In electroluminescence devices according to claim 7, the layer used as a recombination field, i.e., a luminous layer, is used as porosity silicon, and it is possible in the porosity silicon film making thickness and electronic physical properties homogeneity on the occasion of the formation, and equalization of the brightness in electroluminescence devices can be attained.

[0023]

[Example] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0024] Drawing 1 and drawing 2 are drawings showing one example at the time of applying the electroluminescence devices according to claim 5 in this invention to the organic EL device for a



color matrix display, and a sign 10 is an organic EL device in these drawings.

[0025] This organic EL device 10 forms transparent electrode 12 -- which consists of ITO etc. in the shape of a stripe on the transparence substrate 11, and is these transparent electrodes 12. -- Luminous layer 13 -- is formed in the shape of a dot upwards, the electronic transporting bed 14 is formed on this luminous layer 13, and further, on it, stripe-like metal-electrode 15 -- is formed, as it intersects perpendicularly with said transparent electrode 12 --. In addition, transparent electrode 12 -- and metal-electrode 15 -- cross at right angles mutually, and the matrix electrode is constituted by carrying out formation arrangement.

[0026] Here, luminous layer 13 -- distributes a fluorochrome (distributed coloring matter) by diffusion in this dispersion-medium film so that for example, the Pori N vinylcarbazole (PVCz) etc. may be used as the dispersion-medium film (dispersion-medium layer) which functions as a hole transporting bed and may be mentioned later. Moreover, in this example, as shown in drawing 1 and drawing 3, it is cheated out of a different color in a luminous layer 13, and the fluorochrome which specifically presents red, green, and three sorts of blue luminescent color, respectively distribution (diffusion), and red

light-emitting part 13a, green light-emitting part 13b, and blue light-emitting part 13c dissociate mutually by this, namely, it is independently formed into the luminous layer 13, respectively. In addition, as a fluorochrome, things, such as a coumarin system (green - yellow), a perylene system (red), an oxazole system (green - yellow), an oxazine system, a naphthalene system (blue), and a quinolone system, are chosen suitably, and are used.

[0027] Moreover, the electronic transporting bed 14 consists for example, of an aluminum oxy-complex etc. In addition, as above-mentioned luminous layer (hole transporting bed) 13 --, the electronic transporting bed 14, or a both-sexes transporting bed, conductive high molecular compounds other than \*\*\*\* can also be used. For example, polymer gel can be used as above-mentioned luminous layer 13 --, i.e., the above-mentioned recombination field layer. That is, polymer gel can be used as the dispersion-medium film (dispersion-medium layer) which functions as a hole transporting bed, and distribution of coloring matter becomes easy in this case as compared with the former (PVCz etc.). Furthermore, installation of the ingredient diffusion of those other than coloring matter of the dopant aiming at improvement in hole transportability, reduction of the hole

impregnation obstruction from an anode, etc. since it becomes easy also becomes easy in this case. Therefore, it becomes improvable [ a positive thin film property ]. Moreover, as above-mentioned luminous layer 13 --, i.e., the above-mentioned recombination field layer, porosity silicon can be used, for example. That is, porosity silicon can be used as the dispersion-medium layer which functions as a hole transporting bed. this porosity silicon layer -- for example, an ITO electrode top -- CVD (chemical vapor deposition) -- the polish recon film deposited by law etc. is porosity-ized by anodic oxidation. Since this porosity silicon layer can acquire thickness and electronic physical properties as uniform film according to a dry process, it can realize equalization of brightness.

[0028] Moreover, metal-electrode 15 -- becomes a back plate, and is formed from the high metal of electron injection nature low [ work functions, such as In, Mg, and calcium ]. By forming metal-electrode 15 -- from such a metal, they are impregnation of the carrier (a hole, electron) from each electrode (transparent electrode 12 --, metal-electrode 15--), and a luminous layer 13. -- Recombination inside is performed efficiently and the electroluminescence devices 10 obtained as a result become what has the high luminescence engine performance.

[0029] In addition, each light-emitting parts 13a, 13b, and 13c in said luminous layer 13 -- were arranged corresponding to each crossover location of the matrix electrode which becomes said transparent electrode 12 -- from metal-electrode 15 --, respectively.

[0030] The electron poured in from a metal electrode 15 if it is in such an organic EL device 10 passes along the electronic transporting bed 14, and it is a luminous layer 13. -- Luminous layer 13 on which the hole which results inside and is poured in from a transparent electrode 12 on the other hand functions also as a hole transporting bed -- It results inside, and when an electron and a hole recombine within this luminous layer 13, light is emitted in the color according to the class of fluorochrome.

[0031] Here, the electronic physical properties of the thin film material which can serve as a device (ETL), i.e., an electronic transporting bed, for that hole transporting bed to turn into a luminous layer in this organic EL device 10 and a hole transporting bed (HTL) [a luminous layer] are explained using drawing 4 . Drawing 4 is the energy diagram of the carrier expressed in the form of the workload when setting the absolute value of ionization potential and an electron affinity to  $I_p$  and  $E_a$ , respectively, and pulling apart the concept of a work function ( $W\phi$ ), i.e., an electron, from restraint of the Coulomb force in each

thin film layer in infinite distance. In addition, electronic potential becomes small in the individual inside-of-the-body section with more big  $W_f$ , and the potential of a hole becomes small to this in the individual inside-of-the-body section with more small  $W_f$ .

[0032] About electron injection, although Cathode (metal electrode 15)  $W_f$  and an energy barrier with the magnitude between ETL  $E_a$  exist, since this obstruction is fully small to external electric field, electron injection is performed easily. And the electron poured in into ETL moves to an interface with HTL by external electric field. Moreover, since electronic potential tends to become small more, migration of the electron from ETL to HTL advances spontaneously rather.

[0033] On the other hand, although Anode (transparent electrode 12)  $W_f$  and an energy barrier with the magnitude between HTL  $I_p$  exist, since this obstruction is also fully small to external electric field about hole impregnation, hole impregnation is performed easily. And it moves to an interface with ETL by external electric field in the hole poured in into HTL. Moreover, to external electric field, since the energy barrier between ETL  $I_p$  and HTL  $I_p$  is dramatically large, as for impregnation of the hole from HTL to ETL, it becomes difficulty.

[0034] For this reason, the hole poured in

from the anode is confined in HTL, and an electron flows into HTL from ETL to this, therefore recombination of a hole and an electron is produced in the ETL and HTL side of an HTL interface. although the energy of the exciton produced by recombination will change to HTL itself at this time if HTL is the single matter -- more -- fluorescence wavelength -- long -- and -- or when coloring matter with a big fluorescence yield lives together to this recombination part, energy transition is selectively performed to that fluorochrome molecule, and a thin film makes luminescence resulting from the fluorescence of a fluorochrome molecule.

[0035] In addition, although drawing 4 showed the example as which this layer functions as a luminous layer when a hole transporting bed (HTL) turns into a recombination field layer, therefore a fluorochrome is made to live together in this layer. An electronic transporting bed is used as a recombination field layer depending on selection of the thin film material which forms an electronic transporting bed (ETL) and a hole transporting bed (HTL). Therefore, it is also possible to make this layer into a luminous layer, and it is also possible to prepare a both-sexes transporting bed between an electronic transporting bed (ETL) and a hole transporting bed (HTL) further, to use this layer as a recombination field layer, and to make

this both-sexes transporting bed into a luminous layer by this.

[0036] Next, the manufacture approach of such an organic electroluminescence light emitting device 10 is explained.

[0037] First, the transparence substrate 11 which formed transparent electrode film, such as ITO, beforehand by vacuum deposition, a spatter, etc. is prepared, and as the transparent electrode film is patternized in the shape of a stripe by etching etc. and shown in drawing 5 (a) and (b), transparent electrode 12 -- is formed on the transparence substrate 11.

[0038] Next, about the ingredient which forms hole transporting beds, such as the Pori N vinylcarbazole (PVCz), as shown in drawing 6 (a) and (b), it is said transparent electrode 12 by wet methods, such as a spin coat and a dipping coat, or vacuum deposition. -- Membranes are formed upwards and the hole transporting bed 16 is formed. It is the metal electrode 15 shown in drawing 2 here about membrane formation of the ingredient which forms this hole transporting bed 16. -- One intersection each is made into one unit (pixel), and by [ of every inner 3 each and inner transparent electrode 12 -- ] forming membranes for every units of these, it carries out so that the whole may become dot-like. In addition, about drawing 5 (a), (b), drawing 6 (a), (b) and drawing 7 (a) which carries out a postscript and (b) - drawing 10 (a), and (b), the top view and

sectional side elevation only about said unit (pixel) are shown.

[0039] Next, the fluorochrome B which presents the fluorochrome G which presents the fluorochrome R which presents red luminescence on the hole transporting bed 16 formed by doing in this way as shown in drawing 7 (a) and (b), and green luminescence, and blue luminescence is mutually separated by screen printing or the ink jet method, respectively, and spreading expansion is made and carried out.

[0040] Subsequently, by irradiating infrared radiation at the side which developed said fluorochromes R, G, and B using the infrared lamp 17, and heating these fluorochromes R, G, and B and the hole transporting bed 16, as shown in drawing 8 (a) and (b) A luminous layer 13 is formed at the same time it forms red light-emitting part 13a, green light-emitting part 13b, and blue light-emitting part 13c by making these fluorochromes R, G, and B diffuse in the hole transporting bed 16.

[0041] In addition, about heating diffusion of a fluorochrome, you may heat [ side / transparence substrate 11 ] from the side which developed this fluorochrome, and may heat by heat conduction using heaters, such as a hot plate instead of infrared heating, in that case. Thus, if it heats from the transparence substrate 11 side, the coloring matter loss to which the

fluorochrome which used the expansion side of a fluorochrome since temperature became low from the transporence substrate 11 originated in sublimation when sublimability was high can be reduced.

[0042] Moreover, you may develop with the shape of a solid-state, it may be made to dissolve in a proper solvent, and you may make it develop by the shape of a solution about expansion of Fluorochromes R, G, and B.

[0043] Subsequently, the ingredient which forms electronic transporting beds, such as an aluminum oxy-complex, is formed on a luminous layer 13 with vacuum deposition etc., as shown in drawing 9 (a) and (b), and the electronic transporting bed 13 is formed.

[0044] Then, it intersects perpendicularly with transparent electrode 12 --, and it is made to correspond to each, metal-electrode 15 -- is formed in right above [ of these ] by a spatter etc., and each red light-emitting part 13a-- of a luminous layer 13, green light-emitting part 13b--, and the organic EL device 10 of blue light-emitting part 13c-- shown in drawing 1 and drawing 2 are obtained.

[0045] Since Fluorochromes R, G, and B are developed, and this is heated further, it is spread in the hole transporting bed 16 and a luminous layer 13 is formed on it after forming previously the hole transporting bed 16 used as a recombination field layer, if it is in such a

manufacture approach The ingredient which forms the hole transporting bed 16 can be chosen without being restrained by the physical properties of Fluorochromes R, G, and B. Also about Fluorochromes R, G, and B Since you make it spread in this layer after hole transporting bed (recombination field layer) 16 formation, the thing of arbitration can be chosen without receiving constraint in the physical properties of the formation ingredient of the hole transporting bed 16.

[0046] Moreover, if it was in the organic EL device obtained by doing in this way, since pattern processing of lithography, screen-stencil, etc. was not used for formation of a luminous layer 13, the manufacturing cost was also reduction-ized, while the manufacture became easy, therefore the yield increased.

[0047] Moreover, it has red light-emitting part 13a which the luminous layer 13 was made to be spread by the field which became independent, respectively, and was formed, green light-emitting part 13b, and blue light-emitting part 13c, and each [ these ] light-emitting part is [ -- (matrix electrode) A full color display is attained by actuation. ] a transparent electrode 12, respectively. -- Metal electrode 15 -- Since it is arranged corresponding to the crossover location, they are these transparent electrodes 12. -- Metal electrode 15

[0048] In addition, although said example explained by the case where heated these fluorochromes R, G, and B simultaneously, and they are made to diffuse after carrying out spreading expansion of the fluorochromes R, G, and B, respectively, this invention is not restricted to this approach. For example, after dried this, having carried out spreading expansion of the fluorochrome G subsequently, drying this, carrying out [ having carried out spreading expansion of the fluorochrome R, ] spreading expansion of the fluorochrome B after that and drying this, each fluorochrome of RGB may be simultaneously diffused in a recombination field layer with heating mentioned above. Moreover, the process of spreading expansion and heating diffusion may be made to repeat for every fluorochrome, as spreading expansion of the fluorochrome R is carried out, carry out heating diffusion of this, subsequently carry out spreading expansion in Fluorochrome G, heating diffusion is carried out in this, spreading expansion is carried out in Fluorochrome B after that and this was said as carrying out heating diffusion.

[0049] Moreover, although each light-emitting part was formed in the luminous layer 13 using three sorts of things which emit light in red, green, and blue as a fluorochrome, only any one sort or two sorts of fluorochromes may be used, and the fluorochrome which emits light

in colors other than the further aforementioned color may be used. Moreover, although the luminous layer 13 was formed in the shape of a dot in said example, each light-emitting parts 13a, 13b, and 13c may be formed in the shape of a stripe, or the luminous layer 13 whole may be formed in the shape of [ two or more ] a stripe.

[0050] Furthermore, although it diffused the fluorochrome in this hole transporting bed as the hole transporting bed 16 became a recombination field, and it considered as the luminous layer 13 in said example An electronic transporting bed is used as a recombination field layer depending on selection of the thin film material which forms an electronic transporting bed and a hole transporting bed as mentioned above. Therefore, this layer can also be made into a luminous layer, a both-sexes transporting bed can be further prepared between an electronic transporting bed and a hole transporting bed, this layer can be used as a recombination field layer, and, thereby, this both-sexes transporting bed can also be made into a luminous layer.

[0051]

[Effect of the Invention] As explained above, the manufacture approach of the electroluminescence devices according to claim 1 in this invention Spreading expansion of the fluorochrome is carried out on this recombination field layer after formation of a recombination field layer

and the becoming layer. Subsequently, since this fluorochrome is heated and you make it spread in said recombination field layer, it can choose on the occasion of formation of a recombination field layer, without the physical properties of a fluorochrome restraining the formation ingredient by forming this layer independently previously. Moreover, also about a fluorochrome, since you make it spread in this layer after the recombination field stratification, the thing of arbitration can be chosen, without being restrained by the physical properties of the formation ingredient of a recombination field layer. Therefore, when the degree of freedom on ingredient selection increases, the manufacture condition is eased and, thereby, productivity can be raised.

[0052] Since the manufacture approach of electroluminescence devices claim 2 and given in three uses two or more sorts of fluorochromes which present the different luminescent color as said fluorochrome, it can manufacture the electroluminescence devices which emit light in two or more colors according to the luminescent color of a fluorochrome.

[0053] Since electroluminescence devices according to claim 4 were made into the luminous layer a fluorochrome is made to come to spread the layer used as the recombination field of an electron and a hole, the manufacturing cost was also reduction-ized, while the manufacture

became easy, therefore the yield increased, since pattern processing of lithography, screen-stencil, etc. became unnecessary on the occasion of formation of this luminous layer.

[0054] It is made to diffuse electroluminescence devices according to claim 5 by the field to which two or more sorts of fluorochromes which a luminous layer presents the different luminescent color became independent, respectively, and they are formed, and since the field which these became independent is arranged corresponding to each crossover location of said matrix electrode, respectively, they can perform the display in two or more colors by actuation of a matrix electrode.

[0055] Electroluminescence devices according to claim 6 can make distribution of a fluorochrome easy by having made the recombination field layer used as a luminous layer into polymer gel. Furthermore, polymer gel becomes easy [ installation of the ingredient diffusion of those other than coloring matter of the dopant aiming at improvement in hole transportability, reduction of the hole impregnation obstruction from an anode, etc. since it becomes easy ]. Therefore, it becomes improvable [ the positive thin film property by installation of a dopant ].

[0056] The recombination field layer from which electroluminescence devices according to claim 7 serve as a luminous

layer is able for the porosity silicon film to porosity-ize the polish recon film deposited with the CVD method etc. for example, on the ITO electrode by anodic oxidation by considering as porosity silicon, and to obtain as film with homogeneous thickness and electronic physical properties according to the dry process. Therefore, equalization of brightness is realizable by using porosity silicon as a luminous layer.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The important section sectional view showing one example at the time of applying the electroluminescence devices of this invention to an organic EL device.

[Drawing 2] The top view of the organic EL device shown in drawing 1.

[Drawing 3] The top view of a luminous layer.

[Drawing 4] Drawing showing the energy diagram of a carrier.

[Drawing 5] It is drawing for explaining the manufacture approach of the organic EL device shown in drawing 1, and for (a), it is an important section top view and (b) is an important section sectional side elevation.

[Drawing 6] It is drawing for explaining the following process shown in drawing 5, and for (a), it is an important section top view and (b) is an important section

sectional side elevation.

[Drawing 7] It is drawing for explaining the following process shown in drawing 6, and for (a), it is an important section top view and (b) is an important section sectional side elevation.

[Drawing 8] It is drawing for explaining the following process shown in drawing 7, and for (a), it is an important section top view and (b) is an important section sectional side elevation.

[Drawing 9] It is drawing for explaining the following process shown in drawing 8, and for (a), it is an important section top view and (b) is an important section sectional side elevation.

[Drawing 10] The important section perspective view showing an example of the conventional electrolytic luminescence component.

### [Description of Notations]

- 10 Organic EL Device (Electroluminescence Devices)
- 11 Transparence Substrate
- 12 Transparent Electrode
- 13 Luminous Layer
- 13a Red light-emitting part
- 13b Green light-emitting part
- 13c Blue light-emitting part
- 14 Electronic Transporting Bed
- 15 Metal Electrode (Back Plate)
- 16 Hole Transporting Bed
- 17 Infrared Lamp
- R, G, B Fluorochrome



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235378

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|---------|-----|--------|
| H 0 5 B 33/10             |         |         |     |        |
| G 0 9 F 9/30              | 3 6 5 C | 7610-5G |     |        |
| H 0 5 B 33/14             |         |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-196057

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(31) 優先権主張番号 特願平5-352520

(32) 優先日 平5(1993)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目6番1号

(72) 発明者 白 崎 友 之

東京都青梅市今井3丁目10番地6 カシオ

計算機株式会社青梅事業所内

(72) 発明者 宮 田 清 蔵

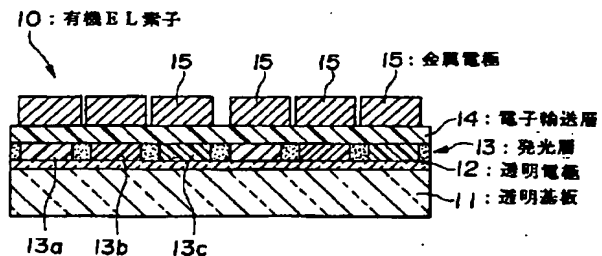
東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(54) 【発明の名称】 電界発光素子の製造方法および電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 所望の蛍光色素の物性に依存することなく分散媒となる膜材料を選択しさらにこれを成膜でき、かつ分散媒となる電荷輸送膜(層)の物性に制約を受けることなく蛍光色素を任意に選択し得る電界発光素子の製造方法と、この製造方法によって得られるマトリックス表示の有機電界発光素子を提供する。

【構成】 透明電極12を有する透明基板11の透明電極側に、ホール輸送層16と、必要に応じて設けられる両性輸送層と、電子輸送層14とを順次形成し、さらに電子輸送層14上に電子注入型電極となる背面電極15を設ける電界発光素子の製造方法である。各輸送層のうち電子とホールとの再結合領域となる層の形成後、再結合領域層の上に蛍光色素R、G、Bを塗布展開し、次いで蛍光色素を加熱して再結合領域層中に拡散させ、発光層13とする。また、この製造方法によって得られた電界発光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方の面に透明電極を有する透明基板の透明電極側に、ホール輸送層と、必要に応じて設けられる両性輸送層と、電子輸送層とを順次形成し、さらに該電子輸送層上に電子注入型電極となる背面電極を設ける電界発光素子の製造方法において、前記各輸送層のうち電子とホールとの再結合領域となる層の形成後、該再結合領域層の上に蛍光色素を塗布展開し、次いで該蛍光色素を加熱して前記再結合領域層中に拡散せしめることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電界発光素子の製造方法において、前記蛍光色素として異なる発光色を呈する複数種の蛍光色素を用い、これら蛍光色素を相互に分離して前記再結合領域層上に塗布展開し、次いで前記再結合領域層を加熱して前記蛍光色素を同時に前記再結合領域層中に拡散せしめることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の電界発光素子の製造方法において、前記蛍光色素として異なる発光色を呈する複数種の蛍光色素を用い、これら蛍光色素を各色毎に相互に分離されるよう前記再結合領域層上に塗布展開するとともに、これら蛍光色素を各色毎に前記再結合領域層中に順次拡散せしめることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項 4】 透明電極と背面電極とからなるマトリックス電極と、透明電極側に設けられたホール輸送層と、背面電極側に設けられた電子輸送層とを有し、さらに前記ホール電子輸送と電子輸送層との間に両性輸送層を必要に応じて設けてなり、前記各輸送層のうち、電子とホールとの再結合領域となる層が、蛍光色素が拡散せしめられてなる発光層とされたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項 5】 請求項 4 記載の電界発光素子において、前記発光層が、異なる発光色を呈する複数種の蛍光色素がそれぞれ独立した領域に拡散せしめられて形成され、かつこれら独立した領域が、それぞれ前記マトリックス電極の各交差位置に対応して配置されてなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 6】 上記再結合領域となる層として高分子ゲルを用いたことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の電界発光素子。

【請求項 7】 上記再結合領域となる層として多孔質シリコンを用いたことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機薄膜材料を用いた電荷注入型の電界発光素子の製造方法と、この製造方法によって得られた電界発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、表示装置の発光表示部や面光源等への利用が期待され一部に実施されている電界発光素子として、エレクトロルミネセンス素子（EL 素子）がある。このような EL 素子としては、特に有機薄膜材料を用いたものとして例えば図 10 に示す構造のものが知られている。

【0003】 図 10 において符号 1 は有機 EL 素子であり、この有機 EL 素子 1 は、透明基板 2 上に ITO（Indium Tin Oxide）等からなる透明電極 3 が形成され、該透明電極 3 上に薄膜状の発光層 4 が形成され、該発光層 4 上に薄膜状の電子輸送層 5 が形成され、さらにその上に電子注入電極として機能する背面電極 6 が形成されたものである。

【0004】 発光層 4 はホール輸送層として機能するので、その内部に予め発光体色素（蛍光色素）が分散せしめられて発光をなすものであり、電場印加により背面電極 6 から注入された電子と透明電極 3 から注入されたホールとが主にここで再結合し、これによって励起子が生成し、さらに該励起子が移動して発光体色素がその種類に応じた色に発光するものである。

【0005】 なお、このように電子とホールとが再結合する領域を以後再結合領域層と称する。

【0006】 このような有機 EL 素子 1 を製造するにあたり、特に発光層 4 を形成するには、分散媒膜構成材料と分散質色素とを共通溶媒中に溶解し、この溶液をディップコートやスピンコートなどの湿式法によって透明電極 3 上に塗布し、その後乾燥して分散質色素（蛍光色素）を分散した分散媒膜（ホール輸送膜）を得ている。そして、このようにして得られた有機 EL 素子 1 にあっては、

（1）任意の蛍光色素を分散させることができることにより、発光波長を任意に設定することができる。

【0007】 （2）共通溶媒を用いているため、膜形成性の低い材料でも発光層形成用の膜材料として適用可能になる。

【0008】 （3）分散膜にポリマー等結晶性の低いものを採用した場合の、発光材料の結晶化に起因する欠陥発生を防止し、これにより欠陥発生によって生じる寿命低下の問題を解決することができる。

【0009】 等の利点があるとされている。

【0010】 また、このような有機 EL 素子にあっては、無機 EL 素子に比べ原理的に青色発光が容易であることから、開発当初より RGB 個別発光素子への応用が期待されている。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、図 10 に示した有機 EL 素子では、その製造に際して発光層の形成をディップコートやスピンコートなどの湿式法で行っているため、共通溶媒の選定が発光層形成（成膜）においてより重要となるが、有機 EL 素子においては通常

電子輸送層、ホール輸送層、さらには必要に応じこれらの間に形成される両性輸送層からなる電荷輸送層を数百～数千Åの薄膜にしなければならないため、実際には湿式法による成膜条件を満たす共通溶媒を用いた場合には、必ずしも分散媒膜となる材料に対して最適な成膜条件を設定することができず、したがってその製造が困難であるといった不都合がある。

【0012】また、前記有機EL素子では、これまでRGB（赤緑青）個別発光素子としての多くの報告がなされていたにも関わらず、現在に至ってもマルチカラーおよびフルカラーのマトリックス表示素子としての有機EL素子の報告はない。これは、RGBそれぞれの画素を構成する有機薄膜を、例えばリソグラフィ、スクリーン印刷等の技術で同一基板上に画素パターンとしてマトリックス形成することが困難であることが主な原因であると考えられている。

【0013】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その第一の目的は、所望の分散色素（蛍光色素）の物性に依存することなく分散媒（分散層）となる膜材料を選択しさらにこれを成膜でき、かつ分散媒となる電荷輸送膜（電荷輸送層）の物性に制約を受けることなく蛍光色素を任意に選択し得る電界発光素子の製造方法と、この製造方法によって得られるマトリックス表示の電界発光素子を提供することにある。また、本発明の第二の目的は、RGB等の複数の発光色を有するマルチカラーまたはフルカラーの電界発光素子の製造方法と、この製造方法によって得られるマトリックス表示の電界発光素子を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1記載の電界発光素子の製造方法では、一方の面に透明電極を有する透明基板の透明電極側に、ホール輸送層と、必要に応じて設けられる両性輸送層と、電子輸送層とを順次形成し、さらに該電子輸送層上に電子注入型電極となる背面電極を設ける電界発光素子の製造方法において、前記各輸送層のうち電子とホールとの再結合領域となる層の形成後、該再結合領域層の上に蛍光色素を塗布展開し、次いで該蛍光色素を加熱して前記再結合領域層中に拡散せしめることを前記課題の解決手段とした。

【0015】請求項2記載の電界発光素子の製造方法では、前記蛍光色素として異なる発光色を呈する複数の蛍光色素を用い、これら蛍光色素を相互に分離して前記再結合領域層上に塗布展開し、次いで前記再結合領域層を加熱して前記蛍光色素を同時に前記再結合領域層中に拡散せしめることを前記課題の解決手段とした。

【0016】請求項3記載の電界発光素子の製造方法では、前記蛍光色素として異なる発光色を呈する複数の蛍光色素を用い、これら蛍光色素を各色毎に相互に分離されるよう前記再結合領域層上に塗布展開するとともに、これら蛍光色素を各色毎に前記再結合領域層中に順

次拡散せしめることを前記課題の解決手段とした。

【0017】請求項4記載の電界発光素子では、透明電極と背面電極とからなるマトリックス電極と、透明電極側に設けられたホール輸送層と、背面電極側に設けられた電子輸送層とを有し、さらに前記ホール電子輸送と電子輸送層との間に両性輸送層を必要に応じて設けてなり、前記各輸送層のうち、電子とホールとの再結合領域となる層が、蛍光色素が拡散せしめられてなる発光層とされたことを前記課題の解決手段とした。

10 【0018】請求項5記載の電界発光素子では、前記発光層が、異なる発光色を呈する複数の蛍光色素がそれぞれ独立した領域に拡散せしめられて形成され、かつこれら独立した領域が、それぞれ前記マトリックス電極の各交差位置に対応して配置されてなることを前記課題の解決手段とした。請求項6記載の電界発光素子では、上記再結合領域となる層として高分子ゲルを用いたことを前記課題の解決手段とした。請求項7記載の電界発光素子では、上記再結合領域となる層として多孔質シリコンを用いたことを前記課題の解決手段とした。

20 【0019】

【作用】請求項1記載の電界発光素子によれば、ホール輸送層、必要に応じて設けられる両性輸送層、電子輸送層のうち電子とホールとの再結合領域となる層の形成後、該再結合領域層の上に蛍光色素を塗布展開し、次いで該蛍光色素を加熱して前記再結合領域層中に拡散せしめるので、再結合領域層の形成に際し、該層を先に独立して形成することから、その形成材料を蛍光色素の物性に制約されることなく選択することができる。また、蛍光色素についても、再結合領域層形成後に該層中に拡散せしめることから、再結合領域層の形成材料の物性に制約されることなく任意のものを選択することができる。

【0020】請求項2および3記載の電界発光素子の製造方法によれば、前記蛍光色素として異なる発光色を呈する複数の蛍光色素を用いているので、蛍光色素の発光色に応じた複数の発光をなす電界発光素子の製造が可能になる。

【0021】請求項4記載の電界発光素子では、電子とホールとの再結合領域となる層が、蛍光色素が拡散せしめられてなる発光層とされているので、該発光層の形成に際してリソグラフィ、スクリーン印刷等のパターン加工が不要になる。

40 【0022】請求項5記載の電界発光素子では、発光層が、異なる発光色を呈する複数の蛍光色素がそれぞれ独立した領域に拡散せしめられて形成され、かつこれら独立した領域が、それぞれ前記マトリックス電極の各交差位置に対応して配置されてなるので、マトリックス電極の駆動により複数色による表示が可能になる。請求項6記載の電界発光素子では、再結合領域となる層、すなわち発光層が高分子ゲルとされており、高分子ゲルにおいては、蛍光色素の拡散が容易となる。また、高分子ゲル

ルにおいては、蛍光色素以外の材料の拡散も容易であり、電荷輸送性の向上や、ホールもしくは電子注入障壁の低減などを目的としたドーパントの導入も容易となる。請求項 7 記載の電界発光素子では、再結合領域となる層、すなわち発光層が多孔質シリコンとされており、多孔質シリコン膜は、その形成に際し、厚み及び電子物性を均一にすることが可能であり、電界発光素子における輝度の均一化を図ることができる。

#### 【0023】

【実施例】以下、本発明を詳しく説明する。

【0024】図 1 および図 2 は本発明における請求項 5 記載の電界発光素子をカラーマトリックス表示用の有機 EL 素子に適用した場合の一実施例を示す図であり、これらの図において符号 10 は有機 EL 素子である。

【0025】この有機 EL 素子 10 は、透明基板 11 上に ITO 等からなる透明電極 12…をストライプ状に形成し、これら透明電極 12…上に発光層 13…をドット状に形成し、該発光層 13 の上に電子輸送層 14 を形成し、さらにその上にストライプ状の金属電極 15…を前記透明電極 12…と直交するようにして形成したものである。なお、透明電極 12…と金属電極 15…とは、互いに直交して形成配置されていることによってマトリックス電極を構成するものとなっている。

【0026】ここで、発光層 13…は、例えばポリ N ビニルカルバゾール (PVCz) 等をホール輸送層として機能する分散媒膜 (分散媒層) とし、後述するようにこの分散媒膜中に蛍光色素 (分散色素) を拡散により分散させたものである。また、この例では、図 1 および図 3 に示すように発光層 13 中に異なる色、具体的には赤、緑、青の三種の発光色をそれぞれ呈する蛍光色素が分散 (拡散) せしめられ、これにより赤色発光部 13a、緑色発光部 13b、青色発光部 13c が相互に分離し、すなわちそれぞれ独立して発光層 13 中に形成されている。なお、蛍光色素としては、クマリン系 (緑～黄色)、ペリレン系 (赤色)、オキサゾール系 (緑～黄色)、オキサジン系、ナフタレン系 (青色)、キノロン系等のものが適宜選択され用いられている。

【0027】また、電子輸送層 14 は、例えばアルミオキシン錯体等からなるものである。なお、上記発光層 (ホール輸送層) 13…、電子輸送層 14、または両性輸送層としては、上述以外の導電性高分子化合物を用いることもできる。例えば、上記発光層 13…、すなわち、上記再結合領域層としては、高分子ゲルを用いることができる。すなわち、高分子ゲルをホール輸送層として機能する分散媒膜 (分散媒層) とすることができ、この場合前者 (PVCz 等) に比較し色素の分散が容易となる。さらに、この場合は色素以外の材料拡散もまた容易になるため、ホール輸送性の向上、アノードからのホール注入障壁の低減などを目的としたドーパントの導入も容易となる。従って、積極的な薄膜特性の改善が可能とな

る。また、上記発光層 13…、すなわち、上記再結合領域層としては、例えば多孔質シリコンを用いることができる。すなわち、多孔質シリコンをホール輸送層として機能する分散媒層とすることができる。この多孔質シリコン層は、例えば ITO 電極上に CVD (chemical vapor deposition) 法等によって堆積されたポリシリコン膜を陽極酸化により多孔質化したものである。この多孔質シリコン層は、ドライプロセスにより厚み、電子物性に均一な膜として得ることができるため、輝度の均一化を実現することができる。

【0028】また、金属電極 15…は背面電極となるもので、In、Mg、Ca 等の仕事関数の低い、すなわち電子注入性の高い金属から形成されたものである。このような金属から金属電極 15…を形成することにより、各電極 (透明電極 12…、金属電極 15…) からのキャリア (ホール、電子) の注入および発光層 13…内での再結合が効率よく行われ、結果として得られた電界発光素子 10 は発光性能の高いものとなる。

【0029】なお、前記発光層 13…における各発光部 13a、13b、13c は、それぞれ前記透明電極 12…と金属電極 15…とからなるマトリックス電極の各交差位置に対応して配置されたものとなっている。

【0030】このような有機 EL 素子 10 にあつては、金属電極 15 から注入される電子が電子輸送層 14 を通って発光層 13…内に至り、一方透明電極 12 から注入されるホールがホール輸送層としても機能する発光層 13…内に至り、該発光層 13 内で電子とホールとが再結合することにより、蛍光色素の種類に応じた色に発光する。

【0031】ここで、この有機 EL 素子 10 においてそのホール輸送層が発光層となり得るための機構、すなわち電子輸送層 (ETL)、ホール輸送層 (HTL) [発光層] となり得る薄膜材料の電子物性について図 4 を利用して説明する。図 4 はイオン化ポテンシャル及び電子親和力の絶対値をそれぞれ  $I_p$ 、 $E_a$  とし、仕事関数 ( $W_f$ ) の概念、すなわち電子を各薄膜層におけるクーロン力の束縛から無限遠に引き離すときの仕事量の形で表現したキャリアのエネルギーダイアグラムである。なお、電子のポテンシャルはより  $W_f$  の大きな個体内部で小さくなり、これに対してホールのポテンシャルはより  $W_f$  の小さな個体内部で小さくなる。

【0032】電子注入については、カソード (金属電極 15)  $W_f$  と ETL  $E_a$  間の大きさをもったエネルギー障壁が存在するものの、この障壁は外部電界に対して十分に小さいことから、電子注入は容易に行われる。そして、ETL 内に注入された電子は、外部電界により HTL との界面まで移動する。また、ETL から HTL への電子の移動は、より電子のポテンシャルが小さくなる方向にあるのでむしろ自発的に進行する。

【0033】一方、ホール注入については、アノード

(透明電極 12) Wf と HTL 1 p 間の大きさをもったエネルギー障壁が存在するものの、この障壁も外部電界に対し十分に小さいことから、ホール注入は容易に行われる。そして、HTL 内に注入されたホールは、外部電界により ETL との界面まで移動する。また、HTL から ETL へのホールの注入は、ETL 1 p と HTL 1 p 間のエネルギー障壁が外部電界に対し非常に大きいので困難になる。

【0034】このため、アノードから注入されたホールは HTL に閉じ込められ、これに対して電子は ETL から HTL に流れ込み、したがってホールと電子の再結合は ETL、HTL 界面の HTL 側で生じる。このとき、HTL が単一の物質であれば再結合によって生じた励起子のエネルギーは HTL 自身に遷移するが、より蛍光波長が長く、かつ、あるいは、蛍光収率の大きな色素がこの再結合部位に共存している場合には、エネルギー遷移がその蛍光色素分子に対して選択的に行われ、薄膜素子は蛍光色素分子の蛍光に起因した発光をなす。

【0035】なお、図 4 ではホール輸送層 (HTL) が再結合領域層となり、したがってこの層中に蛍光色素が共存せしめられることによって該層が発光層として機能する例を示したが、電子輸送層 (ETL)、ホール輸送層 (HTL) を形成する薄膜材料の選択によっては電子輸送層を再結合領域層とし、したがってこの層を発光層とすることも可能であり、さらに電子輸送層 (ETL) とホール輸送層 (HTL) との間に両性輸送層を設けてこの層を再結合領域層とし、これにより該両性輸送層を発光層とすることも可能である。

【0036】次に、このような有機 EL 発光素子 10 の製造方法について説明する。

【0037】まず、蒸着法やスパッタ法等によって予め ITO 等の透明電極膜を形成した透明基板 11 を用意し、透明電極膜をエッチング等によりストライプ状にパターン化して図 5 (a)、(b) に示すように透明基板 11 上に透明電極 12…を形成する。

【0038】次に、ポリ N ビニルカルバゾール (PV Cz) 等のホール輸送層を形成する材料を、図 6 (a)、(b) に示すようにスピンコートやディッピングコート等の湿式法、あるいは蒸着法等により前記透明電極 12…上に成膜してホール輸送層 16 を形成する。ここで、該ホール輸送層 16 を形成する材料の成膜については、図 2 に示した金属電極 15…のうちの各 3 本ずつと透明電極 12…のうちの各 1 本との交差部を一つの単位 (画素) とし、これら単位毎に成膜することによって全体がドット状となるように行う。なお、図 5 (a)、(b)、図 6 (a)、(b) および後記する図 7

(a)、(b) ~ 図 10 (a)、(b) については、前記単位 (画素) についてのみの平面図および側断面図を示したものである。

【0039】次に、このようにして形成されたホール輸

送層 16 の上に、図 7 (a)、(b) に示すように赤色の発光を呈する蛍光色素 R、緑色の発光を呈する蛍光色素 G、青色の発光を呈する蛍光色素 B を、スクリーン印刷法あるいはインクジェット法等によりそれぞれ相互に分離されるようにして塗布展開する。

【0040】次いで、図 8 (a)、(b) に示すように、赤外線ランプ 17 を用いて前記蛍光色素 R、G、B を展開した側に赤外線を照射し、該蛍光色素 R、G、B およびホール輸送層 16 を加熱することにより、該蛍光色素 R、G、B をホール輸送層 16 内に拡散せしめることによって赤色発光部 13 a、緑色発光部 13 b、青色発光部 13 c を形成すると同時に、発光層 13 を形成する。

【0041】なお、蛍光色素の加熱拡散については、該蛍光色素を展開した側からでなく、透明基板 11 側から加熱してもよく、また、その場合に赤外線加熱でなくホットプレート等のヒータを用いて、熱伝導により加熱してもよい。このように透明基板 11 側から加熱すると、蛍光色素の展開面は透明基板 11 より温度が低くなるため、用いた蛍光色素が昇華性の高い場合に、昇華に起因した色素ロスを低減することができる。

【0042】また、蛍光色素 R、G、B の展開については、固体状のままで展開してもよく、適宜な溶媒に溶解させて溶液状で展開させてもよい。

【0043】次いで、アルミオキシ錯体等の電子輸送層を形成する材料を、図 9 (a)、(b) に示すように蒸着法等によって発光層 13 の上に成膜し、電子輸送層 13 を形成する。

【0044】その後、透明電極 12…と直交し、かつ発光層 13 の各赤色発光部 13 a…、緑色発光部 13 b…、青色発光部 13 c…のそれぞれに対応させてこれらの直上にスパッタ法等で金属電極 15…を形成し、図 1、図 2 に示した有機 EL 素子 10 を得る。

【0045】このような製造方法にあつては、再結合領域層となるホール輸送層 16 を先に形成した後、その上に蛍光色素 R、G、B を展開し、さらにこれを加熱してホール輸送層 16 中に拡散し、発光層 13 を形成するので、ホール輸送層 16 を形成する材料を蛍光色素 R、G、B の物性に制約されることなく選択することができ、また、蛍光色素 R、G、B についても、ホール輸送層 (再結合領域層) 16 形成後に該層中に拡散せしめることから、ホール輸送層 16 の形成材料の物性に制約を受けることなく任意のものを選択することができる。

【0046】また、このようにして得られた有機 EL 素子にあつては、発光層 13 の形成にリソグラフィ、スクリーン印刷等のパターン加工が用いられていないため、その製造が容易になり、したがって歩留まりが高まるとともに製造コストも低減化されたものとなる。

【0047】また、発光層 13 が、それぞれ独立した領域に拡散せしめられて形成された赤色発光部 13 a、緑

色発光部 13b、青色発光部 13c を有し、これら各発光部がそれぞれ透明電極 12…と金属電極 15…との交差位置に対応して配置されているので、これら透明電極 12…と金属電極 15…（マトリックス電極）の駆動によりフルカラー表示が可能になる。

【0048】なお、前記実施例では、蛍光色素 R、G、B をそれぞれ塗布展開した後、これら蛍光色素 R、G、B を同時に加熱し拡散せしめた場合で説明したが、本発明はこの方法に限られるものではない。例えば、蛍光色素 R のみを塗布展開してこれを乾燥し、次いで蛍光色素 G を塗布展開してこれを乾燥し、その後蛍光色素 B を塗布展開してこれを乾燥した上、上述した加熱により RGB の各蛍光色素を同時に再結合領域層中に拡散してもよい。また、蛍光色素 R を塗布展開してこれを加熱拡散し、次いで蛍光色素 G を塗布展開してこれを加熱拡散し、その後蛍光色素 B を塗布展開してこれを加熱拡散するといったように、各蛍光色素毎に塗布展開および加熱拡散の工程を繰り返すようにしてもよい。

【0049】また、蛍光色素として赤、緑、青の発光をなす三種のものをを用い、それぞれの発光部を発光層 13 に形成したが、いずれか一種あるいは二種の蛍光色素のみを用いてもよく、さらには前記の色以外の色に発光する蛍光色素を用いてもよい。また、前記実施例では発光層 13 をドット状に形成したが、各発光部 13a、13b、13c をストライプ状に形成したり、あるいは発光層 13 全体を複数のストライプ状に形成してもよい。

【0050】さらに、前記実施例ではホール輸送層 16 が再結合領域となるようにして該ホール輸送層中に蛍光色素を拡散させ、発光層 13 としたが、前述したごとく電子輸送層、ホール輸送層を形成する薄膜材料の選択によっては電子輸送層を再結合領域層とし、したがってこの層を発光層とすることもでき、さらに電子輸送層とホール輸送層との間に両性輸送層を設けてこの層を再結合領域層とし、これにより該両性輸送層を発光層とすることもできる。

#### 【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明における請求項 1 記載の電界発光素子の製造方法は、再結合領域層となる層の形成後、該再結合領域層の上に蛍光色素を塗布展開し、次いで該蛍光色素を加熱して前記再結合領域層中に拡散せしめるものであるから、再結合領域層の形成に際し、該層を先に独立して形成することによりその形成材料を蛍光色素の物性に制約されることなく選択することができる。また、蛍光色素についても、再結合領域層形成後に該層中に拡散せしめることから、再結合領域層の形成材料の物性に制約されることなく任意のものを選択することができる。したがって、材料選択上の自由度が高まることによってその製造条件が緩和され、これにより生産性を高めることができる。

【0052】請求項 2 および 3 記載の電界発光素子の製

造方法は、前記蛍光色素として異なる発光色を呈する複数種の蛍光色素を用いるものであるから、蛍光色素の発光色に応じた複数色の発光をなす電界発光素子を製造することができる。

【0053】請求項 4 記載の電界発光素子は、電子とホールとの再結合領域となる層が、蛍光色素が拡散せしめられてなる発光層とされたものであるから、該発光層の形成に際してリソグラフィ、スクリーン印刷等のパターン加工が不要になるためその製造が容易になり、したがって歩留まりが高まるとともに製造コストも低減化されたものとなる。

【0054】請求項 5 記載の電界発光素子は、発光層が、異なる発光色を呈する複数種の蛍光色素がそれぞれ独立した領域に拡散せしめられて形成され、かつこれら独立した領域が、それぞれ前記マトリックス電極の各交差位置に対応して配置されたものであるから、マトリックス電極の駆動により複数色による表示を行うことができる。

【0055】請求項 6 記載の電界発光素子は、発光層となる再結合領域層を高分子ゲルとしたことにより、蛍光色素の分散を容易なものとすることができる。さらに、高分子ゲルは、色素以外の材料拡散もまた容易になるため、ホール輸送性の向上、アノードからのホール注入障壁の低減などを目的としたドーパントの導入も容易となる。従って、ドーパントの導入による積極的な薄膜特性の改善が可能となる。

【0056】請求項 7 記載の電界発光素子は、発光層となる再結合領域層が多孔質シリコンとされており、多孔質シリコン膜は、例えば、ITO 電極上に CVD 法等によって堆積されたポリシリコン膜を陽極酸化により多孔質化したものであり、そのドライプロセスにより厚み及び電子物性が均質な膜として得ることが可能である。従って、発光層として多孔質シリコンを用いることにより輝度の均一化を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電界発光素子を有機 EL 素子に適用した場合の一実施例を示す要部断面図。

【図 2】図 1 に示した有機 EL 素子の平面図。

【図 3】発光層の平面図。

【図 4】キャリアのエネルギーダイアグラムを示す図。

【図 5】図 1 に示した有機 EL 素子の製造方法を説明するための図であり、(a) は要部平面図、(b) は要部側断面図。

【図 6】図 5 に示した次の工程を説明するための図であり、(a) は要部平面図、(b) は要部側断面図。

【図 7】図 6 に示した次の工程を説明するための図であり、(a) は要部平面図、(b) は要部側断面図。

【図 8】図 7 に示した次の工程を説明するための図であり、(a) は要部平面図、(b) は要部側断面図。

【図 9】図 8 に示した次の工程を説明するための図であ

11

り、(a)は要部平面図、(b)は要部側断面図。

【図10】従来の電解発光素子の一例を示す要部斜視図。

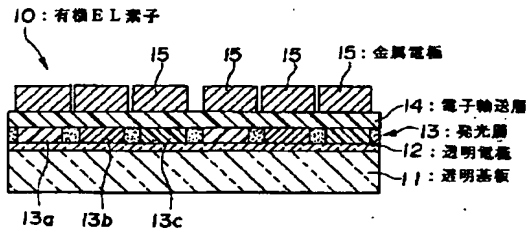
【符号の説明】

- 10 有機EL素子（電界発光素子）  
 11 透明基板  
 12 透明電極  
 13 発光層

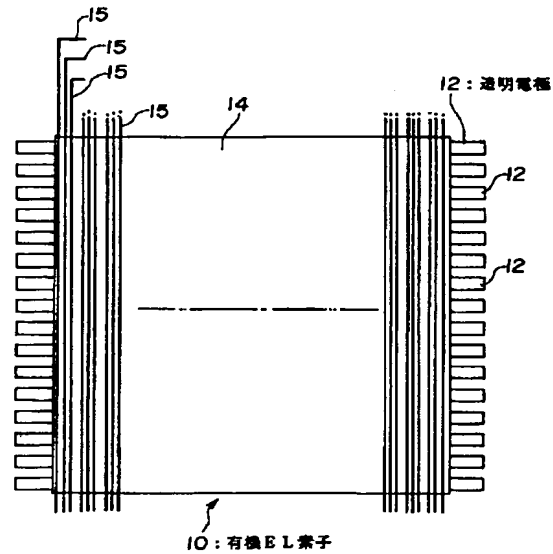
12

- 13a 赤色発光部  
 13b 緑色発光部  
 13c 青色発光部  
 14 電子輸送層  
 15 金属電極（背面電極）  
 16 ホール輸送層  
 17 赤外線ランプ  
 R、G、B 蛍光色素

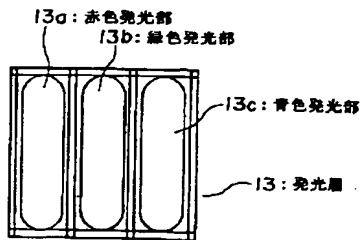
【図1】



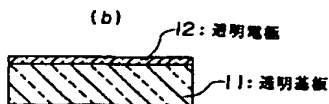
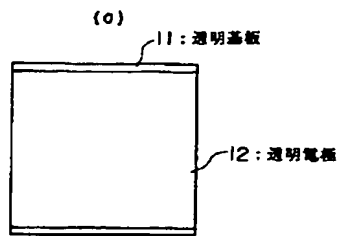
【図2】



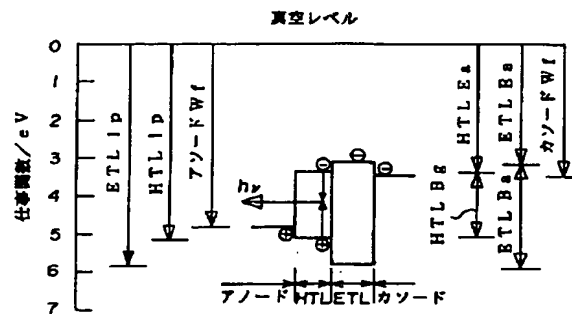
【図3】



【図5】

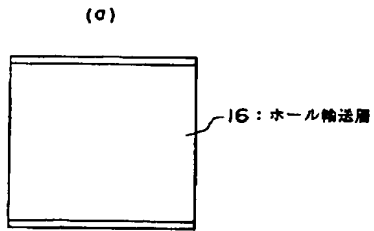


【図4】

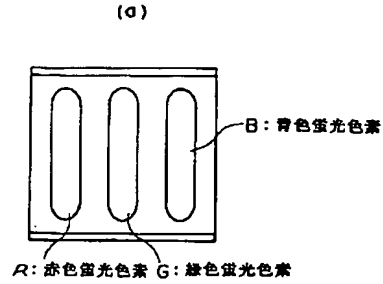


Wf: 仕事関数、Ip: イオン化ポテンシャル、  
 Ea: 電子親和力、Bg: バンドギャップ、t: 膜厚  
 HTL: ホール輸送層、ETL: 電子輸送層

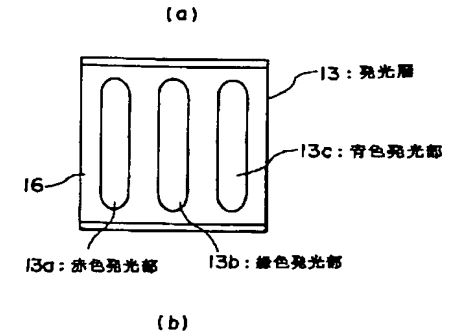
【図6】



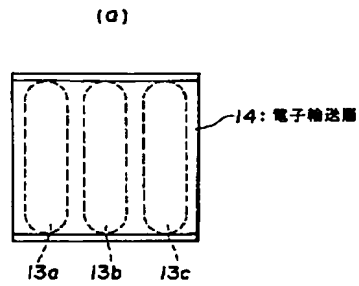
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

